

9/3,AB/27

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0000600555

WPI ACC NO: 1974-02874V/

**Deodourisation of fats and oils - by treating with carbon dioxide at elevated temp and pressure**

Patent Assignee: STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH (STUD)

Inventor: ZOSEL K

11 patents, 10 countries

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
NL 197308796	A	000000000				197402 B
BE 801420	A	19731226				197403 E
<b>DE 2332038</b>	A	19740124	DE 2332038	A	19730623	197405 E
FR 2190909	A	19740308				197413 E
JP 49052806	A	19740522				197430 E
GB 1400098	A	19750716				197529 E
CH 573976	A	19760331				197619 E
CA 997781	A	19760928				197642 E
AT 197205469	A	19780515				197822 E
US 4156688	A	19790529	US 1977814614	A	19770711	197924 E
NL 164320	B	19800715				198032 E

Priority Applications (no., kind, date): AT 19725469 A 19720626

**Patent Details**

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
BE 801420	A	FR			
CH 573976	A	DE			
CA 997781	A	EN			

**Alerting Abstract** NL A

Oils and fats are deodourised, opt. with simultaneous reduction of the residual free fatty acid content, by treating with CO<sub>2</sub> at 50-250 degrees C and pressures of 100-250 atm., prf. in counterflow. Pref. the oil or fat is passed down a packed column in counter flow with the CO<sub>2</sub>, which is then recycled after the unwanted materials with which it becomes charged have been removed by contacting the recycle stream with a solid absorbing agent such as active charcoal. Process avoids use of steam and high vacuum as in known processes.

**Original Publication Data by Authority**

**Original Abstracts:**

Process for deodorizing fat or oil containing odoriferous material by contacting the same with carbon dioxide at a temperature of 150(deg) to 250(deg) C. and a pressure of 100 to 250 atmospheres for the selective take-up by the carbon dioxide of the odoriferous material, thereby separating odoriferous material from the fat or oil.

Basic Derwent Week: 197402

9/3,AB/25

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0001880911

WPI ACC NO: 1980-00011C/

**Deodorising fat and oil - by contacting mixts. with super-critical carbon dioxide and pref. retaining contaminants on adsorbent**

Patent Assignee: STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH (STUD)

Inventor: ZOSEL K

1 patents, 1 countries

**Patent Family**

Patent			Application			
Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
DE 2332038	B	19791220	DE 2332038	A	19730623	198001 B

**Alerting Abstract** DE B

Super-critical CO<sub>2</sub> at 150-250 degrees C and 101.3-253.3 bar pressure is contacted with fat- and oil-contg. mixts., to deodorise the fats and oils while simultaneously minimising the free fatty acid content.

Natural or synthetic food fats and oils can be purified without loss or hydrolysis of the fats and oils. In an example for producing odourless and tasteless soya oil contg. 0.02% free fatty acids, soya oil loss was reduced from 13% to 0.34% by increasing column temp. from 90- to 200 degrees C when charging CO<sub>2</sub> at 202.5 bar pressure.

Basic Derwent Week: \*198001\*

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 2332038 C3

⑤① Int. Cl. 3:  
C11B 3/14

②① Aktenzeichen: P 23 32 038.9-41  
②② Anmeldetag: 23. 6. 73  
④③ Offenlegungstag: 24. 1. 74  
④④ Bekanntmachungstag: 20. 12. 79  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 31. 1. 85  
Patentschrift weicht von Auslegeschrift ab

⑦③ Patentinhaber:  
Studiengesellschaft Kohle mbH, 4330 Mülheim, DE

⑦② Erfinder:  
Zosel, Kurt, Dipl.-Chem. Dr., 4200 Oberhausen, DE

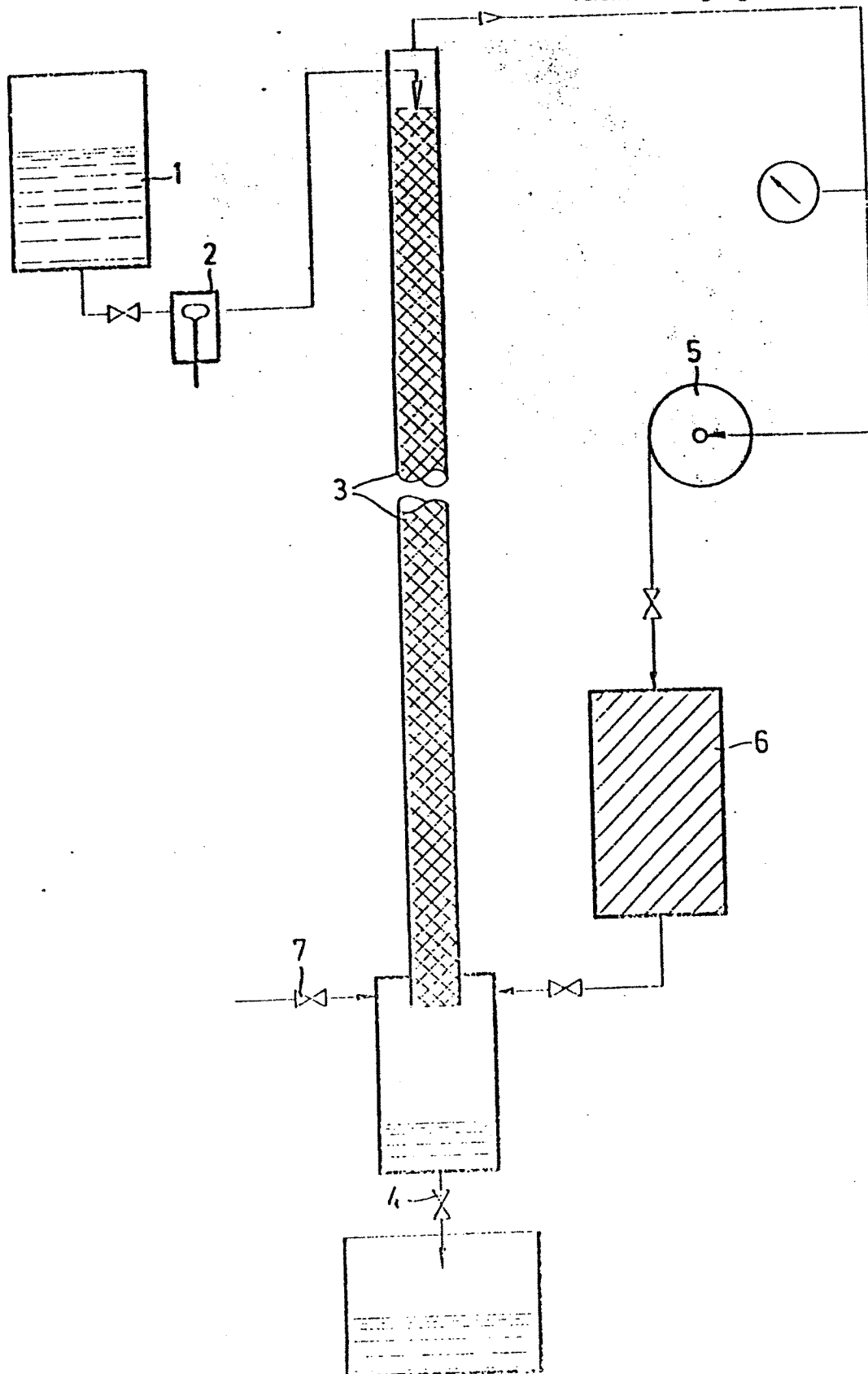
⑤⑥ Entgegenhaltungen:

DD	41 362
FR	5 12 020
US	26 58 851
US	21 88 013
US	17 45 851

⑤④ Verfahren zur Desodorierung von Fetten und Ölen

DE 2332038 C3

DE 2332038 C3



## Patentsprüche:

1. Anwendung des Verfahrens zur Trennung von Fette und Öle enthaltenden Stoffgemischen, bei dem man die Fette bzw. Öle mit überkritischem  $\text{CO}_2$  in Kontakt bringt, zum Desodorieren von Fetten und Ölen, unter gegebenenfalls gleichzeitiger Verringerung der freien Fettsäuren darin, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das zu reinigende Material  $\text{CO}_2$  bei Temperaturen von 150 bis 250° C und Drücken von 101,3 bis 253,3 bar einwirken läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kohlendioxyd im Gegenstrom im Kreislauf führt und die vom umlaufenden Kohlendioxyd aufgenommenen Begleitstoffe an einem vorzugsweise festen Adsorptionsmittel festhält.

Rohe Fette und Öle enthalten in unterschiedlichen Mengen Begleitstoffe wie Phosphatide, Schleimstoffe, freie Fettsäuren, Farbstoffe, Geruchs- und Geschmacksstoffe.

Insbesondere in Fetten und Ölen, die der Nahrung dienen sollen, sind diese Begleitstoffe unerwünscht. Die rohen Fette werden deshalb einer Raffination unterzogen, die meist in vier aufeinanderfolgenden Arbeitsstufen durchgeführt wird:

1. Vorreinigung zur Entfernung der Schleimstoffe und Phosphatide;
2. Entsäuern zur Entfernung des größten Teils der freien Fettsäuren;
3. Entfärben;
4. Desodorisieren bei gleichzeitiger Verringerung des Restgehaltes an freien Fettsäuren.

Die vierte Stufe, die Desodorierung, wird heute fast ausschließlich durch Dämpfen des Fettes bewerkstelligt. Hierbei wird das Fett längere Zeit mit Wasserdampf bei relativ hoher Temperatur unter sehr niedrigem Druck behandelt. Die Desodorierung ist in der gleichen Regel die aufwendigste der vier Raffinationsstufen.

Die DD-PS 41362 beschreibt ein Verfahren zur Trennung von Stoffgemischen, die organische Verbindungen und/oder organische Gruppen aufweisende Verbindungen enthalten. Nach einer bevorzugten Arbeitsweise wird das abzutrennende Stoffgemisch mit einem unter überkritischen Bedingungen der Temperatur und des Druckes stehenden Gas behandelt, das hierbei wenigstens einen Teil der organischen Verbindungen in der überkritischen Gasphase aufnimmt. Anschließend werden die in der überkritischen Gasphase aufgenommenen Verbindungen durch Temperaturerhöhung und/oder Druckerniedrigung zurückgewonnen. Bei dem beschriebenen Verfahren handelt es sich um ein allgemeingültiges weites Arbeitsprinzip, nach dem flüssige und/oder feste, insbesondere organische Stoffgemische zerlegt werden können. Die chemische Konstitution des im überkritischen Zustand eingesetzten Gases ist dabei für die Trennung von untergeordneter Bedeutung. In gleicher Weise wie niedere Kohlenwasserstoffe können aber auch rein anorganische Gase, wie  $\text{CO}_2$ , mit Erfolg einge-

setzt werden. Gemäß Beispiel 14 wird die Abtrennung von Fett aus Vollmilch, in Beispiel 25 aus Eigelb und in Beispiel 26 die Trennung von Öl aus Speiseöl beschrieben. Die Einwirkung von überkritischem  $\text{CO}_2$  zum Desodorieren von Fetten und Ölen innerhalb bestimmter Temperaturen und Druckbereiche ist dieser Druckschrift nicht zu entnehmen.

Die US-PS 2188013 befaßt sich mit der Trennung von flüssigen hochmolekularen Gemischen in verschiedene Fraktionen unter Ausbildung von mehreren Flüssigphasen mittels Kohlendioxyd bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur von Kohlendioxyd und superatmosphärischen Drücken, wobei das Kohlendioxydgas sich in der Ölphase unter Ausbildung von Schichten mit verschiedenem spezifischen Gewicht löst. Das Verfahren eignet sich u. a. zum Trennen von Fetten bzw. Ölen und zum Entfernen von Verunreinigungen. Ein Verfahren der im folgenden noch zu schildernden Art wird hier nicht beschrieben.

Ein ähnliches Verfahren unter Verwendung parakritischer Phasen ist in der US-PS 2658907 beschrieben.

Die US-PS 1745851 schildert die Behandlung von Lebertran unter Hindurchleiten eines Gases, beispielsweise Kohlendioxyd bei Raumtemperatur. Auch hier wird das im folgenden geschilderte erfindungsgemäße Verfahren nicht vorweggenommen.

In der FR-PS 522020 ist beschrieben worden, Öle und Fette dadurch zu reinigen und zu desodorieren, daß man bei Temperaturen von 220 bis 300° C ein inertes Gas wie Stickstoff oder  $\text{CO}_2$  durchleitet. Der Gehalt an freien Fettsäuren wird hierbei beispielsweise von 31,4% auf 0,32% gesenkt. Angaben über den angewendeten Druck fehlen völlig. Es ist davon auszugehen, daß nur bei Normaldruck oder geringfügig erhöhtem Druck gearbeitet wurde, da weder in der Beschreibung noch in der Zeichnung Druckapparaturen, Manometer oder Reduzierventile erwähnt sind, die beim Arbeiten mit überkritischem  $\text{CO}_2$  unbedingt erforderlich sind. Weiterhin wird ausgesagt, daß die durch Verdampfung mitgenommenen organischen Bestandteile durch einfache Kühlung des Gasstroms kondensiert werden sollen.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, in einem einfachen Verfahrensschritt unter Verwendung des physiologisch unbedenklichen Kohlendioxyds die Geruchs- und Geschmacksstoffe von Fetten und Ölen gänzlich abzutrennen und den Gehalt an freien Fettsäuren gleichzeitig auf ein Minimum zu reduzieren, ohne dabei ins Gewicht fallende Verluste an Fetten bzw. Ölen in Kauf nehmen zu müssen.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß die Anwendung des Verfahrens zur Trennung von Fette und Öle enthaltenden Stoffgemischen, bei dem man die Fette bzw. Öle mit überkritischem  $\text{CO}_2$  in Kontakt bringt, zum Desodorieren von Fetten und Ölen, unter gegebenenfalls gleichzeitiger Verringerung der freien Fettsäuren darin, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das zu reinigende Material  $\text{CO}_2$  bei Temperaturen von 150 bis 250° C und Drücken von 101,3 bis 253,3 bar (100 bis 250 atm) einwirken läßt.

Das Arbeiten bei Temperaturen von 150 bis 200° C kann mit Vorteilen verbunden sein.

Die Behandlung der Fette bzw. Öle mit dem Kohlendioxyd erfolgt vorzugsweise im Gegenstrom. In einfacher Weise kann das in einer beispielsweise mit Füllkörpern gefüllten Kolonne erfolgen, derart, daß das zu reinigende Ausgangsmaterial auf den Kolonnenkopf aufgegeben wird, während das  $\text{CO}_2$  vom Fuß

der Kolonne nach oben streicht. Der am Kopf der Kolonne austretende Kohlendioxydstrom führt die unerwünschten Begleitstoffe mit sich.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, das Kohlendioxyd als Kreislaufstrom einzusetzen. Dabei wird wenigstens ein Teil der jeweils aufgenommenen Begleitstoffe aus dem Kohlendioxydstrom abgetrennt, bevor dieser wieder in die Austauschkolonne mit dem zu reinigenden Ausgangsmaterial eingeführt wird. Die Abtrennung dieser unerwünschten Begleitstoffe kann in an sich bekannter Weise dadurch erfolgen, daß das Kohlendioxyd auf unterkritische Bedingungen gebracht wird oder daß im überkritischen Bereich der Druck gesenkt und/oder die Temperatur erhöht wird.

Es hat sich jedoch herausgestellt – und das ist eine wichtige neue Erkenntnis von allgemeiner Bedeutung – daß die Abtrennung der aufgenommenen Begleitstoffe aus dem sich unter überkritischen Bedingungen befindenden Kohlendioxydstrom auch dadurch erreicht werden kann, daß man den beladenen Kohlendioxydstrom durch ein Adsorptionsmittel, vorzugsweise ein festes Adsorptionsmittel, beispielsweise Aktivkohle, leitet. Die Reinigung von Gasströmen bei unterkritischen Bedingungen mit festen Adsorptionsmitteln ist zwar bekannt, es war aber nicht vorherzusehen, wie sich solche Adsorptionsmittel in Beimengungen enthaltenden überkritischen Gasströmen verhalten.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die einfache Behandlung des mit den unerwünschten Begleitstoffen beladenen Kohlendioxydstromes mit einem festen Adsorptionsmittel ausreicht, die Wiederverwendbarkeit des Kohlendioxyds in der Desodorierungsstufe zu gewährleisten. Wesentliche Änderungen von Druck und/oder Temperatur vor oder während der Behandlung mit dem Adsorptionsmittel sind auch nicht erforderlich. Hierdurch wird ein besonders einfaches und kostensparendes Kreislaufverfahren ermöglicht, bei dem der unter den vorbestimmten Bedingungen von Druck und Temperatur gehaltene Kohlendioxydstrom zunächst – zweckmäßig im Gegenstrom – mit den zu reinigenden Fetten bzw. Ölen in Kontakt gebracht wird, woraufhin der die unerwünschten Begleitstoffe enthaltende beladene Kohlendioxydstrom über ein Adsorptionsmittel geleitet wird. Dieses Adsorptionsmittel wird durch frisch zugeführtes Adsorptionsmittel ersetzt, wenn seine Reinigungskraft dem beladenen Kohlendioxydstrom gegenüber unerwünscht absinkt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat besondere Bedeutung für die Reinigung von Fetten und Ölen natürlichen, insbesondere pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs, es kann aber ebenfalls Bedeutung für Öle und Fette besitzen, die auf synthetischem Wege hergestellt worden sind.

Das Verfahren arbeitet nicht nur einfach und äußerst wirkungsvoll, es vermeidet den unerwünschten Verlust von Fetten bzw. Ölen und insbesondere auch die Gefahr einer unerwünschten Hydrolyse der Fette bzw. Öle, die bei der geschilderten Verfahrensstufe 4 im Stand der Technik besteht und dort zusätzlich verlangt, daß stets unter hohem Vakuum gearbeitet werden muß. Die Erfindung führt damit auch zu einem geringeren Verlust an Neutralfetten.

Das Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele (Vergleichsbeispiel und erfindungsgemäße Beispiele 1 bis 3) in Verbindung mit der Figur erläutert.

#### Vergleichsbeispiel

Eingesetzt wurde ein typisch nach Pflanzenölen riechendes und schmeckendes Sojaöl mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von ca. 0,4%. Das Öl wurde aus dem Vorratsbehälter 1 über die Einspritzpumpe 2 kontinuierlich auf den Kopf einer 15 m langen Kolonne 3 gegeben. Die Kolonne hatte eine lichte Weite von ca. 6 cm, war mit Glaskugeln gefüllt und am unteren Ende erweitert. Durch einen äußeren aufgeschweißten Heizmantel (nicht eingezeichnet) wurde die Kolonne auf 90° C aufgeheizt. Das Öl floß über die Glaskugeln zum Boden der Kolonne und wurde kontinuierlich über Ventil 4 abgezogen.

Gleichzeitig wurde durch die Kolonne von unten nach oben Kohlendioxyd unter einem Druck von 202,5 bar (200 atm) über das Umlaufgebläse 5 und den Abscheider 6 im Kreislauf geführt. Der Abscheider 6 war auch von außen auf 90° C geheizt und mit einem festen Adsorptionsmittel, in diesem Fall mit Aktivkohle, gefüllt.

Vor Beginn der Desodorierung wurde die Apparatur über das Einlaßventil 7 mit Kohlendioxyd gefüllt und geringfügige Verluste an Kohlendioxyd während des Betriebes ergänzt. Es wurden pro Stunde ca. 5 kg Öl am Kopf der Kolonne aufgegeben bzw. am Boden der Kolonne abgezogen. Der Holdup betrug ca. 1,5 kg an Öl.

Das über Ventil 4 abgezogene Sojaöl wurde geruch- und geschmackfrei und hatte noch einen Gehalt an freien Fettsäuren von ca. 0,02%. Bei dieser Fahrweise werden 13% des eingesetzten Öles vom Kohlendioxyd aufgenommen und ausgetragen, gehen also verlustig.

#### Beispiel 1

Man verfährt gemäß dem Vergleichsbeispiel, erhöht jedoch die Temperatur der Kolonne auf 200° C. Das abgezogene Sojaöl war geruch- und geschmackfrei und hatte noch einen Gehalt an freien Fettsäuren von ca. 0,02%. Im Abscheider wurden von Kohlendioxyd 0,34% des eingesetzten Sojaöls abgeschieden.

#### Beispiel 2

In der gleichen Apparatur wie im Vergleichsbeispiel und in der gleichen Fahrweise wurde ein teilraffiniertes (entsäuertes und gebleichtes) Palmkernfett mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von ca. 0,3% desodoriert. Es wurde bei einer Temperatur von 150° C und bei einem Druck von 222,8 bar (220 atm) gearbeitet. Der Durchsatz betrug 5 kg Fett pro Stunde. Das über Ventil 4 abgezogene Fett war geruch- und geschmackfrei und hatte einen Restgehalt an freien Fettsäuren von ca. 0,015%.

#### Beispiel 3

Wie in Beispiel 1 und 2 wurde ein teilraffiniertes Erdnußöl mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von 0,4% desodoriert. Es wurde bei einer Temperatur von 200° C und einem Druck von 245 atm gearbeitet. Das erhaltene Erdnußöl war geruch- und geschmackfrei und hatte einen Restgehalt an freien Fettsäuren von 0,02%.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen